

LINEAR POLYESTER RESIN FOR TONER AND TONER USING SAME

Patent Number: JP2000305316
Publication date: 2000-11-02
Inventor(s): ITO KOICHI; IWASAKI HITOSHI; SHIMIZU KOJI
Applicant(s): MITSUBISHI RAYON CO LTD
Requested Patent: JP2000305316
Application Number: JP19990116500 19990423
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/087
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a linear polyester resin for toner and a toner to be used as a dry toner for developing an electrostatic charge image or a magnetic latent image and food for fixability and charge stability and small in stains on a heat fixing means.

SOLUTION: This linear polyester resin for toner is composed of (1) a 15-110 mol% aromatic diol component, of the total acid components, having a specified structure represented by the formula, (2) a 10-110 mol% aliphatic diol component of the total acid components, and (3) a divalent carboxylic acid, and this resin has a softening point of 80-170 deg.C and an acid value of 0.5-20 mg KOH/g and a content of the aliphatic diol component (2) occurring at the time of heating is ≤ 50 ppm. In the formula, R is a ≤ 3 C alkylene group, and each of x and y is a positive number satisfying the following expression: $2.0 \leq x+y \leq 7.0$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

This Page Blank (uspto

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-305316

(P2000-305316A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 3 1

2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-116500

(22) 出願日 平成11年4月23日 (1999.4.23)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 伊藤 弘一

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 岩崎 等

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 線状ポリエステル系トナー用樹脂及びそれを用いたトナー

(57) 【要約】

【課題】 静電荷像または磁気潜像の現像に用いられる乾式トナーとして、定着性、帯電安定性が良好で、加熱定着部の汚染が少ないトナーを与えることのできる非線状ポリエステル系トナー用樹脂及びそれを用いたトナーを提供する。

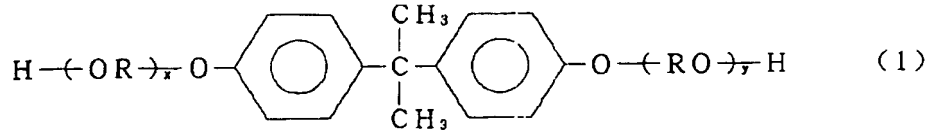
【解決手段】 1) 全酸成分に対して15~110モル%の特定構造の芳香族ジオール成分、2) 全酸成分に対して10~110モル%の脂肪族ジオール成分及び3) 2価カルボン酸成分とからなり、軟化温度が80~170℃であり、酸価が0.5~20mg KOH/gであり、加熱時に発生する脂肪族ジオール成分2)の含有量が50ppm以下である非線状ポリエステル系トナー用樹脂およびそれをバインダーとして含有するトナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 全酸成分に対して15～110モル%の下記式(1)で示される芳香族ジオール成分、2) 全酸成分に対して10～110モル%の脂肪族ジオール成分及び3) 2価カルボン酸成分とからなり、軟化温度*

*が80～120℃であり、酸価が0.5～20mg KOH/gであり、加熱時に発生する脂肪族ジオール成分2)の含有量が50ppm以下である線状ポリエステル系トナー用樹脂。

【化1】



(上式中、Rは炭素数3以下のアルキレン基を表し、x及びyは式2、 $0 \leq x+y \leq 7$ 、0を満足する正の数である)

【請求項2】 請求項1に記載した線状ポリエステル系トナー用樹脂をバインダーとして含有するトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、線状ポリエステル系トナー用樹脂及びそれを用いたトナーに関する。特に、本発明の線状ポリエステル系トナー用樹脂は、電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられる乾式トナーとして、

【0002】

【従来の技術】電子写真印刷方法及び静電荷現像方法により画像を得る方法においては、感光体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像した後、定着を行う。定着方式としては、現像によって得られたトナー像を、加圧及び加熱されたローラーを用いるヒートローラー方式と電気オープンまたはフラッシュビーム光を用いる非接触定着方式とがある。これらのプロセスを問題なく通過するためには、トナーはまず安定した帯電量を保持することが必要であり、次に紙への定着性が良好である必要がある。また、装置は加熱体である定着部を有するため、装置内での温度が上昇してもトナーがブロッキングしないことが必要である。

【0003】さらに、最近では、コピーの消費量も増し、長時間にわたって印刷する傾向が強くなり、帯電の安定化が必要であり、さらに長時間にわたって印刷することで定着部中のトナーが長時間加熱された状態になるため、トナーが変質しないことが重要視されている。一方、乾式現像方式で使用されるトナーには、2成分系トナーと1成分系トナーがある。2成分系トナーは、樹脂、着色剤、荷電制御剤およびその他必要な添加剤を熔融混練して十分に分散させた後、粗粉碎し、次いで微粉碎して、所定の粒度範囲に分級して製造される。また、1成分系トナーは、上記の2成分系のトナーの各成分の他に磁性鉄粉を添加して同様に製造される。従来、上記

のような長時間印刷時に要求されるトナーの帯電の安定化及びトナーが変質しないための対策として、まず帯電の安定化については、荷電制御剤の添加量及び種類による調整が主に実施されてきた。また、トナーが変質しない対策として、加熱時に分解しない金属錯体等の荷電制御剤及びオレフィン系の添加剤を使用してきた。しかしながら、トナー中に占める樹脂の比率は大きく、上記のトナー性能は主成分として用いる樹脂に大きく影響を受ける場合が多い。そのため、主成分である樹脂に関する検討を行うことが必要となった。

【0004】トナーに用いられる樹脂としては、スチレンアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂が主流である。まず、スチレンアクリル系樹脂を用いたトナーについては、荷電制御剤による検討により帯電の安定化が得られるようになったが、長時間加熱された定着部の中で、トナーが劣化し、残存モノマーなどの揮発成分が発生して定着部を汚染し、また定着部の外にも発生するという問題があった。さらに、スチレンアクリル系樹脂及びそれを用いたトナーについても、残存モノマーなどの揮発成分の低減には限界があり、定着部での汚染を防止することはできなかった。一方、ポリエステル系樹脂を用いたトナーについては、荷電制御剤のみでは帯電の安定化がはかれない問題があったため、これまでは目標の帯電量が得られるように樹脂の酸価を調整することにより対応してきたが、未だ目標に達成していない状況にある。また、ポリエステル系樹脂を用いたトナーについても、長時間加熱された定着部の中でトナーが劣化し、副生物などが発生して、定着部のみを汚染するという問題があるが、スチレンアクリル系樹脂を用いたトナーと比べると、その揮発成分の種類と量に関してポリエステル系樹脂を用いたトナーの方が汚染が軽度で優位にある。したがって、ポリエステル系樹脂を用いたトナーでの改良の検討が多くなされており、帯電安定性と定着器内の汚染を同時に改良することが強く望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられる乾式トナーとして、定着性、帯電安定性が良好であり、かつ、加熱定着部の汚染が少ないトナーを与えることのできる線状

20

30

40

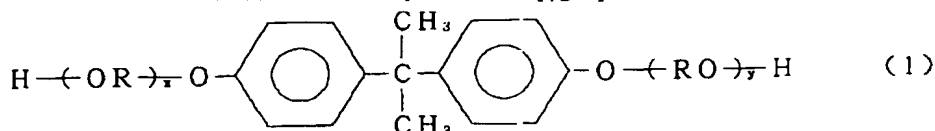
50

ポリエステル系トナー用樹脂及びそれを用いたトナーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリエステル系トナーの帯電安定性と加熱定着部の汚染防止について鋭意研究した結果、主成分として用いるポリエステル系樹脂に起因する揮発成分を調整することにより、帯電安定性と加熱定着部の汚染防止の両方を改善することができ、かつ、定着性能を良好な状態にたもつことが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

*10 【化2】



【0009】(上式中、Rは炭素数3以下のアルキレン基を表し、x及びyは式2、 $0 \leq x+y \leq 7$ 、0を満足する正の数である)

本発明は、また、上記線状ポリエステル系トナー用樹脂をバインダーとして含有するトナーを提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、前記一般式

(1)で示される芳香族ジオール成分1)としては、例えば、ポリオキシエチレン-(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2,2)-ポリオキシエチレン-(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2,4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-

(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用される。芳香族ジオールはガラス転移温度を上げる効果があるため、得られる樹脂の耐ブロッキング性が良好となる。特に、 $2.1 \leq n \leq 8$ であるポリオキシプロピレン-(n)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び $2.0 \leq n \leq 3.0$ であるポリオキシプロピレン-(n)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。これらの芳香族ジオール成分1)の使用量は、全酸成分に対して15~110モル%、好ましくは20~105モル%である。芳香族ジオール成分1)の使用量が15モル%未満のポリエステル樹脂を用いたトナーは耐ブロッキング性が損なわれ、逆に芳香族ジオール成分1)が110モル%を越えるとポリエステル樹脂合成時に重合度が上がり、トナーの耐ブロッキング性が損なわれる

*【0007】したがって、本発明は、1)全酸成分に対して15~110モル%の下記式(1)で示される芳香族ジオール成分、2)全酸成分に対して10~110モル%の脂肪族ジオール成分及び3)2価カルボン酸成分とからなり、軟化温度が80~120℃であり、酸価が0.5~20mg KOH/gであり、加熱時に発生する脂肪族ジオール成分2)の含有量が50ppm以下である線状ポリエステル系トナー用樹脂を提供する。

【0008】

傾向にある。

【0011】本発明において、脂肪族ジオール成分2)としては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用される。これらの脂肪族ジオールは、縮重合反応速度を向上せしめる作用を有する。これらの中でも定着性の点からエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオールが好ましい。脂肪族ジオールの使用量は、全酸成分に対して10~110モル%、好ましくは15~105モル%である。

【0012】本発明において、成分3)の2価カルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、セバシン酸、イソデシル琥珀酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、及びそれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステルなど及びそれらの無水物が挙げられ、特に好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸であり、これらはそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの成分は樹脂のTgとのバランスを考慮して使用すればよい。

【0013】本発明に有用な樹脂の製造においては、上記成分1)~3)を反応容器に投入し、加熱昇温して、エステル化反応又はエステル交換反応を行う。次いで、常法に従って前記反応で生じた水又はアルコールを除去する。その後、引き続き重合反応を実施するが、このとき150mmHg以下の真空下でジオール成分を留出除去させながら縮重合を行う。また、エステル化反応またはエステル交換反応、および重合に際しては、通常公知の重合触媒、例えば、チタンブトキサイド、ジブチルスズオキサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなどを用いることが

できる。また、重合温度、触媒量については特に限定されるものではないが、高温で副生物として発生する脂肪酸ジオール成分を低減するために比較的反応温度が低い領域でも反応する触媒を選択することが重要である。上記のうちでは、三酸化アンチモン、チタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイドが特に好ましい。また、高真空下でジオール成分を留出除去させながら、縮重合を進めてゆく課程で、軟化温度を測定しながら反応を追跡し、所望の軟化温度に到達した時に反応系内の圧力を常圧に戻し、窒素により加圧して反応容器より樹脂を取り出すことが重要であり、高温で副生物として発生する脂肪酸ジオール成分を低減するためには、樹脂の取り出し時間を3時間以内、特に2時間以内とすることが好ましい。

【0014】本発明のポリエステル樹脂は、定着性とシャープメルト性を良好とするため、線状ポリエステル樹脂であるのが好ましい。定着性とシャープメルト性を考慮すれば、この樹脂の重量平均分子量 M_w は20,000以下、特に15,000以下であるのが好ましい。本発明のポリエステル樹脂は、軟化温度が80~120℃であることが必要であり、好ましくは90~115℃である。軟化温度が80℃未満のポリエステル樹脂を使用したトナーは耐ブロッキング性が不良となり、逆に軟化温度が120℃を越える樹脂を用いたトナーは定着性が不良となる。

【0015】また、本発明のポリエステル樹脂は、酸価が0.5~20mg KOH/gであることが必要であり、好ましくは0.5~18mg KOH/gである。酸価がこの範囲のポリエステル樹脂を用いたトナーは耐湿性に優れ、安定した画像が得られる。さらに、本発明のポリエステル樹脂は、加熱時に発生する脂肪酸ジオール成分2)が50ppm以下、好ましくは40ppm以下であることが重要である。加熱時に発生する脂肪酸ジオール成分2)とは、重合時に使用した脂肪酸ジオール成分が再加熱により、加水分解または熱分解により副生物として発生するものである。その加熱条件は、加熱定着部に近い温度である180℃が好ましく、加熱時間を1時間とした。そのとき発生するガスをGC-MS分析し、揮発成分を特定したものである。加熱時に発生する脂肪酸ジオール成分2)が50ppmを超える樹脂を用いたトナーでは、長時間印刷テストを行った場合、加熱定着部から揮発成分が発生し、油滴となり、クリーニングバットを汚染するという現象が発生する。

【0016】また、本発明のポリエステル樹脂のガラス転移温度は、トナーの耐ブロッキング性と定着性の観点から45~70℃、特に50~65℃であるのが好ましい。ガラス転移温度が45℃未満の樹脂を用いた場合にはトナーの耐ブロッキング性が不良となり、逆に70℃を越える樹脂を用いた場合にはトナーの定着性が不良となる。

【0017】さらに、上述した樹脂を用いて得られる本発明のトナーには、トナーの電荷が正及び負極性となる荷電制御剤、オレフィン系等の離系剤、シリカ等の流動改質剤等が添加される。本発明のトナーには、帯電量、帯電安定性を目的として荷電制御剤が使用される。用いられる荷電制御剤には、トナーが正極性または負極性となる荷電制御剤がある。まず、トナーが負極性を示す荷電制御剤としては、例えば、含金属モノアゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、4級アンモニウム塩、ニトロイミダゾール誘導体等を挙げることができ、これらは複数組み合わせ用いられてもよく、含金属モノアゾ染料が特に好ましい。これらの負極性を示す荷電制御剤の使用量は、全トナー中に0.1~3重量%、特に0.4~2.5重量%であるのが好ましい。トナーが正の極性を示す荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体を挙げることができ、これらは複数組み合わせ用いられてもよく、ニグロシン染料が特に好ましい。これらの正の極性を示す荷電制御剤の使用量は、全トナー中に0.1~5.0重量%、特に0.4~4.5重量%であるのが好ましい。さらに、上述した正極性及び負極性の荷電制御剤を複数併用して使用してもよい。

【0018】本発明のトナーには、ヒートローラーとの離型性を良好とし、非オフセット性を改善する目的で離型剤が使用される。例えば、ポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィンワックス、アミドワックス、多価アルコールエステル、シリコーンワニス、脂肪酸フロロカーボン、シリコンオイル等が挙げられ、任意に1種以上を使用すればよい。これらの離型剤の使用量は、トナー中に8重量%以下であるのが好ましく、特に好ましくは6重量%以下である。

【0019】さらに、本発明のトナーには、着色剤、例えば、有彩色の染料またはカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラックのような顔料が用いられる。トナー用の着色剤として公知のものが全て使用可能であり、特に限定されるものではない。着色剤の使用量は、トナー中に0.1~10重量%、特に0.5~8重量%であるのが好ましい。

【0020】本発明のトナーには、さらに必要に応じて、流動性向上剤等が用いられる。流動性向上剤としては、例えば、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジル

コニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げることができ、特にシリカの微粉末が好ましい。これらの流動性向上剤の使用量は、得られるトナー微粉末に対して0.05～0.7重量%であるのが好ましく、特に好ましくは0.1～0.6重量%である。

【0021】本発明のトナーを得るための混練工程においては、本発明の樹脂の軟化温度を基準に-10～+40℃の条件の温度下で混練することが重要であり、特に好ましい混練温度は-5～+30℃である。この範囲の温度で混練した場合、樹脂が熔融し、添加剤などの分散が安定して得られる。また、本発明のトナーの平均粒径は、5～15μmであるのが好ましく、特に好ましくは6～13μmである。この領域の粒径を有するトナーは、画像性に優れる。

【0022】本発明において、樹脂の軟化温度は、島津製作所（株）製フローテスターCFT-500により、1mmφ×10mmのノズルを用い、荷重荷重294N（30kgf）で、昇温速度3℃/minの等速昇温下で測定した時、サンプル1.0g中の1/2が流出した*20

最低定着温度が120℃以下であるトナーが優れたトナー : ◎
最低定着温度が121～140℃であるトナーが良好であるトナー : ○
最低定着温度が141～150℃であるトナーが使用可であるトナー : △
最低定着温度が160℃を超えるトナーが使用不可であるトナー : ×

2) 耐ブロッキング性

サンプル約5gを秤量し、サンプル瓶に投入してこれを50℃に保温された乾燥機中に約24時間放置し、トナ※

※一の凝集程度を評価して、耐ブロッキング性の指標とした。評価基準を以下の通りとした。

【0025】
サンプル瓶を逆さにするだけで分散するトナーが優れたトナー : ◎
サンプル瓶を逆さにして2～3回叩くと分散するトナーが
実用上使用可であるトナー : ○
サンプル瓶を逆さにして4～5回以上叩くと分散するトナーが
使用不可であるトナー : ×

3) 画像安定性

上記定着試験評価方法による耐刷テスト（1万枚）において、トナーの帯電量を基準とし画像安定性について評★

★値した。

【0026】

帯電量（画像濃度）が安定しているトナーが優れたトナー : ◎
初期の帯電量と最終の帯電量に若干変化があるが、
画像濃度に影響が少ないトナーが良好なトナー : ○
帯電量（画像濃度）に変化があるが、
添加剤により改良可能であるトナーが実用上使用可であるトナー : △
画像濃度が大きく変化するトナーが使用不可であるトナー : ×

4) 加熱定着部の汚染評価

上記定着試験評価方法による耐刷テスト（1万枚）において、加熱定着部のクリーニングバットを取り出し、以☆

☆下の基準で汚染度を評価した。

【0027】

クリーニングバットに油滴が付着していないトナーが優れたトナー : ◎
クリーニングバットに油滴が付着しているが
揮発していなトナーが使用可であるトナー : △
クリーニングバットに油滴が付着しており、
揮発しているトナーが使用不可であるトナー : ×

なお、以下の表において、ジオールAはポリオキシプロ 50 ビレンー（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフ

* 温度を言う。また、ガラス転移温度は、示差走査熱量計を用いて、昇温速度5℃/minで測定した時のチャートのベースラインとガラス転移温度近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度を言う。また、酸価に関しては、KOH溶液による滴定法により測定した。

【0023】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明の実施の形態がこれらに限定されるものではない。また、これらの実施例で示される樹脂の評価基準は、以下によったものである。

評価基準

1) 定着性評価法

ローラー速度6枚/分（A4縦）に設定した、温度変更可能であり、シリコンオイルを多量に塗布した定着試験機（複写機）を用いて評価を行い、定着性の評価を行った。また、定着ローラーにトナーが移行しないときの最低温度を最低定着温度と定め、以下の基準を用いて定着性を判断した。

【0024】

エニル)プロパンを示し、ジオールBはポリオキシエチレンー(2.0)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパンを示す。

【0028】実施例1

表1に示される仕込み組成に従って、モノマー及び全酸成分に対して200ppmの三酸化アンチモンを、蒸留塔を備えた反応容器に投入した。次いで、攪拌回転数を120rpmに保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が265℃になるまで加熱し、この温度を保持した。反応系から水が留出し、エステル化反応が開始してから約8時間後、水の留出がなくなり、反応を終えた。次いで、反応系内の温度を冷却して250℃に保ち、反応容器内の真空度が1.0mmHgになるまで約40分かけて減圧し、反応系からジオール成分を留出させ、縮合反応を行った後、反応の進行とともに軟化温度を追跡し、所望の軟化温度を示すまで反応を実施した。そして、所定の軟化温度を示した時点で反応系を常圧に戻し、再加熱して発生するジオール成分を低減するため、窒素により加圧して約2時間以内に反応物を取り出し、冷却し、透明な樹脂A～Eを得た。この様にして得られた樹脂A～Eを液体ガスクロマトグラフィーにより組成分析した結果、表1に示した樹脂組成となっていることがわかった。また、樹脂の特性値を表1に示す。

【0029】次に、得られた樹脂A～Eをそれぞれトナー化した。トナーの配合には、樹脂を92重量部、カーボンブラック(三菱化学社製#44)を5重量部、ワッ

クス(三洋化成社製660P)を2重量部、負帯電性の荷電制御剤(オリエント化学社製S-34)を1重量部使用し、ヘンシェルミキサーで30分間混合した。次いで、得られた混合物を2軸混練機で熔融混練した。熔融混練は、混練機の内温を樹脂の軟化温度に設定して行った。混練後、冷却し、トナー魂を得、ジェットミル微粉砕機で微粉砕し、分級機でトナーの粒径を整え、粒径を7μmとした。得られた微粉末に対して、0.25%のシリカ(日本アエロジル社製R-972)を加え、ヘンシェルミキサーで混合して付着させ、最終的にトナーTA～TEを得た。

【0030】得られたトナーTA～TEに関して前述の評価方法を用いてトナー評価を行った。これらトナーの評価結果を表2に示す。表2からわかるように、加熱定着部の汚染性に関しては、トナーTA、TC、TD、TEは優れており、トナーTBは良好であった。また、定着性に関しては、トナーTB、TCは優れており、トナーTA、TEは良好であり、トナーTDは使用可能な領域にあった。さらに、耐ブロッキング性に関しては、トナーTA、TDは優れており、トナーTC、TEは良好であり、トナーTBは使用可能な領域にあった。そして、画像安定性に関しては、トナーTD、TEは優れており、トナーTA、TCは良好であり、トナーTBは使用可能な領域にあった。

【0031】

【表1】

表 1

樹脂記号		A	B	C	D	E
仕 込 み 組 成	イソフタル酸 (モル%)	—	—	50	—	60
	テレフタル酸 (モル%)	100	100	50	100	40
	ジオールA (モル%)	50	20	50	60	30
	ジオールB (モル%)	10	—	55	10	20
	エチレングリコール (モル%)	55	120	15	35	60
樹 脂 組 成	イソフタル酸 (モル%)	—	—	49.1	—	60.1
	テレフタル酸 (モル%)	100	100	50.9	100	39.9
	ジオールA (モル%)	50.3	20.1	50.0	60.4	30.0
	ジオールB (モル%)	10.1	—	55.1	9.9	20.0
	エチレングリコール (モル%)	50.6	105.1	10.1	29.9	50.5
特 性 値	Tg (°C)	62.0	50.0	58.6	65.0	57.0
	軟化温度 (°C)	110	90	106	115	110
	酸価 (mgKOH/g)	10.8	18.0	15.0	6.0	0.5
	エチレングリコールの揮発量 (ppm)	20	40	5	30	25
	重量平均分子量Mw	8300	4000	6800	15000	9100

【0032】

* * 【表2】
表 2

評価項目	TA	TB	TC	TD	TE
加熱定着部の汚染性	◎	△	◎	◎	◎
定着性	○	◎	◎	△	○
耐ブロッキング性	◎	△	○	◎	○
画像安定性	○	△	○	◎	◎

【0033】実施例2

表3に示したモノマーを使用した以外は実施例1に述べた操作を繰り返して樹脂F、Gを得た。これらの樹脂の特性値と樹脂組成を表3に示す。次に、得られた樹脂F、Gを用い、荷電制御剤として正帯電性荷電制御剤（オリエント化学社N-07）を1.5重量部使用した以外は実施例1に述べた条件と同一の条件下にトナー化し、トナーTF、TGを得た。さらに、実施例1に述べ

た条件と同一の条件下にトナー評価を行った。その結果を表4に示す。加熱定着部の汚染性については、トナーTF、TGは優れていた。定着性に関しては、トナーTF、TGは良好であった。また、耐ブロッキング性に関しては、トナーTF、TGは優れていた。そして、画像安定性に関しては、トナーTF、TGは優れていた。

【0034】

【表3】

表 3

樹脂記号		F	G
仕 込 み 組 成	イソフタル酸 (モル%)	60	100
	テレフタル酸 (モル%)	40	—
	ジオールA (モル%)	20	20
	ジオールB (モル%)	70	70
	エチレングリコール (モル%)	20	—
	ネオペンチルグリコール (モル%)	—	20
樹 脂 組 成	イソフタル酸 (モル%)	60.2	100
	テレフタル酸 (モル%)	39.8	—
	ジオールA (モル%)	20.0	20.0
	ジオールB (モル%)	71.0	70.6
	エチレングリコール (モル%)	11.0	—
	ネオペンチルグリコール (モル%)	—	10.5
特 性 値	Tg (°C)	63.0	61.0
	軟化温度 (°C)	112	111
	酸価 (mgKOH/g)	5.5	4.0
	エチレングリコールの揮発量 (ppm)	15	—
	ネオペンチルグリコールの揮発量 (ppm)	—	20
	重量平均分子量Mw	11000	12000

【0035】

【表4】

表 4

評価項目	TF	TG
加熱定着部の汚染性	◎	◎
定着性	○	○
耐ブロッキング性	◎	◎
画像安定性	◎	◎

【0036】比較例1

表5に示したモノマーを使用した以外は実施例1に述べ

た操作を繰り返して樹脂CA～CCを得た。これら特性値と樹脂組成を表5に示す。次に、得られた樹脂CA～CCを用い、実施例1に述べた条件と同一の条件下に、トナー化してトナーTCA～TCCを得、トナー評価を行った。その結果を表6に示す。トナーTCAは、耐ブロッキング性に優れ、定着性と画像安定性が良好であったが、加熱定着部の汚染性が不良であり、実用上使用不可であった。トナーTCBは、定着性と加熱定着部の汚染性に優れていたが、耐ブロッキング性と画像安定性が不良であり、実用上使用不可であった。トナーTCCは、耐ブロッキング性と画像安定性に優れていたが、加熱定着部の汚染性と定着性が不良であり、実用上使用不可であった。

【0037】

【表5】

表 5

樹脂記号		C A	C B	C C
仕 込 み 組 成	イソフタル酸 (モル%)	—	—	50
	テレフタル酸 (モル%)	100	100	50
	ジオール A (モル%)	50	90	—
	ジオール B (モル%)	10	25	—
	エチレングリコール (モル%)	55	5	130
樹 脂 組 成	イソフタル酸 (モル%)	—	—	49.9
	テレフタル酸 (モル%)	100	100	50.1
	ジオール A (モル%)	50.2	90.0	—
	ジオール B (モル%)	10.2	25.0	—
	エチレングリコール (モル%)	50.6	0.5	112
特 性 値	T g (℃)	62.1	35.0	74.0
	軟化温度 (℃)	111	70	135
	酸価 (mgKOH/g)	10.7	35.1	5.0
	エチレングリコールの揮発量 (ppm)	100	5	70
	重量平均分子量 Mw	8200	2500	25000

【0038】

* * 【表6】

表 6

評価項目	T C A	T C B	T C C
加熱定着部の汚染性	×	◎	×
定着性	○	◎	×
耐ブロッキング性	◎	×	◎
画像安定性	○	×	◎

【0039】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明で示した特定のポリエステル系樹脂を用いたトナーは、定着性、帯電安定性が良好であり、かつ、加熱定着部の汚染を防

止することを可能とする。このことは、トナーを用いる産業界を大きく発展させるものであり、本発明がかかる産業界に与える貢献度には大きいものがある。

フロントページの続き

(72)発明者 清水 浩二

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

Fターム(参考) 2H005 AA01 CA08 EA03 EA10